

Il coke di petrolio come fonte di energia: valutazione critica^(*)

Petroleum coke as energy source: a critical evaluation

Giacomo Pinelli

Stazione sperimentale per i Combustibili, Viale A. De Gasperi 3, 20097 San Donato Milanese (MI); tel. +39 02516041; fax +39 02514286; e-mail pinelli@ssc.it

RIASSUNTO:

Nella presente rassegna è stata condotta un'indagine conoscitiva che, dopo aver esaminato le varie tipologie di coke provenienti dal coking, ha inteso da un lato valutare la composizione e le principali caratteristiche chimico-fisiche del coke di petrolio destinato al mercato energetico, dall'altro analizzarne criticamente le effettive potenzialità in relazione al suo impiego come fonte di energia. In particolare, alla luce di consolidate esperienze operative maturate negli ultimi anni a livello mondiale, l'attenzione è stata focalizzata soprattutto sugli aspetti tecnici inerenti all'utilizzo del coke di petrolio nelle caldaie a polverino, nella combustione a letto fluido, nella gassificazione con ciclo combinato (IGCC) e nell'industria del cemento.

In tale contesto oltre a fornire le principali indicazioni di carattere generale circa l'utilizzo del coke di petrolio nelle citate applicazioni, ampio risalto è stato riservato alle connesse problematiche ambientali.

PAROLE CHIAVE: coke di petrolio, fonti di energia, combustione

SUMMARY:

In this review the use of petroleum coke for energy production is discussed.

The paper describes the production of the different types of petroleum coke and examines the chemical composition and the main physical characteristics of petroleum coke used for solid fuel applications. Furthermore a critical evaluation of the real possibility of using petroleum coke as energy source is presented. In particular, in the light of considerable worldwide experience, the technical aspects concerning the use of petroleum coke in the pulverised fuel plant, in fluidised bed plant (CFB), in Integrated Gasification Combined Cycle plant (IGCC) and in cement industry are examined.

Finally environmental problems concerning such applications for petroleum coke are discussed.

KEYWORDS: petroleum coke, energy sources, combustion

(*) L'articolo riassume i risultati di una ricerca promossa dai settori contribuenti svolta con finanziamento del Ministero delle Attività Produttive e della Stazione sperimentale per i Combustibili negli anni 2001-2002

1. Premessa

Viene definito coke di petrolio il residuo solido che si ottiene dal *coking*, un processo di raffinazione nel quale, mediante piroschissione e successive reazioni di ricombinazione, frazioni petrolifere pesanti vengono convertite in prodotti leggeri (gas e benzine), distillati medi e coke residuo. Esistono tre tipi di *coking* con i quali, in funzione delle caratteristiche dell'alimentazione e del tipo di impianto stesso, si possono produrre varie tipologie di coke di petrolio qualitativamente diverse l'una dall'altra. In relazione a tale diversità il coke di petrolio trova svariati impieghi sia come combustibile, soprattutto nell'industria del cemento e negli impianti di produzione di energia, sia come materia prima (ad esempio, nell'elettrometallurgia).

Nel presente lavoro verrà preso in considerazione esclusivamente l'uso del coke di petrolio come combustibile.

2. Il coke di petrolio

2.1. Generalità

Il coke di petrolio (talvolta abbreviato in petcoke) viene molto spesso considerato un inevitabile quanto indesiderato sottoprodotto della raffinazione del petrolio. Storicamente l'interesse riposto dall'industria petrolifera nel processo di produzione del petcoke (il *coking*) risiede soprattutto nella capacità di tale processo di valorizzare i residui di raffinazione, riducendone la quantità e producendo da essi prodotti leggeri più pregiati [1]. Di fatto il principale valore economico del *coking* consiste innanzitutto nella sua capacità di convertire frazioni pesanti di scarso valore in frazioni leggere, che possono poi essere incorporate in combustibili più vantaggiosi, quali benzine o gasoli, mentre scarso interesse commer-

ciale, soprattutto ai fini di un eventuale impiego come fonte energetica, è sempre stato attribuito al coke residuo, il quale, peraltro, se non opportunamente utilizzato potrebbe rappresentare un materiale di difficile smaltimento. D'altro canto, se si esclude il particolare utilizzo nell'industria cementifera, l'impiego del coke di petrolio come combustibile, seppur incentivato dall'elevato potere calorifico che lo caratterizza, ha sempre destato molte perplessità soprattutto in relazione all'elevato contenuto di zolfo e di metalli pesanti che lo contraddistinguono ed al conseguente impatto ambientale che ne sarebbe derivato.

Negli ultimi anni la crescente domanda di combustibili per autotrazione, di gran lunga superiore a quella di prodotti pesanti, unitamente alla necessità di raffinare grezzi qualitativamente sempre più scadenti, hanno favorito a livello mondiale l'espansione del processo di *coking* e di conseguenza hanno aumentato la capacità di produzione di coke di petrolio. Va rilevato che tale aumento, come documenta la Figura 1 [2], è in gran parte dovuto alle potenzialità delle raffinerie americane, nelle quali, a differenza di quanto avviene in Europa, dove il *visbreaking* e l'*hydrocracking* continuano a essere i processi più utilizzati per la lavorazione delle frazioni pesanti, il *coking* rappresenta uno dei processi preferiti per il trattamento dei residui.

L'abbondante produzione (attualmente si attesta su circa 60 milioni di tonnellate annue) e la conseguente riduzione del prezzo, in combinazione con il sempre più diffuso impiego delle cosiddette "tecnologie pulite" per la produzione di energia, tecnologie in grado di fornire un impiego ambientalmente corretto anche dei combustibili ritenuti potenzialmente problematici, hanno suscitato l'interesse di molti settori industriali verso l'impiego del coke di petrolio come fonte energetica e di riflesso ne hanno modificato anche la prospettiva economica.

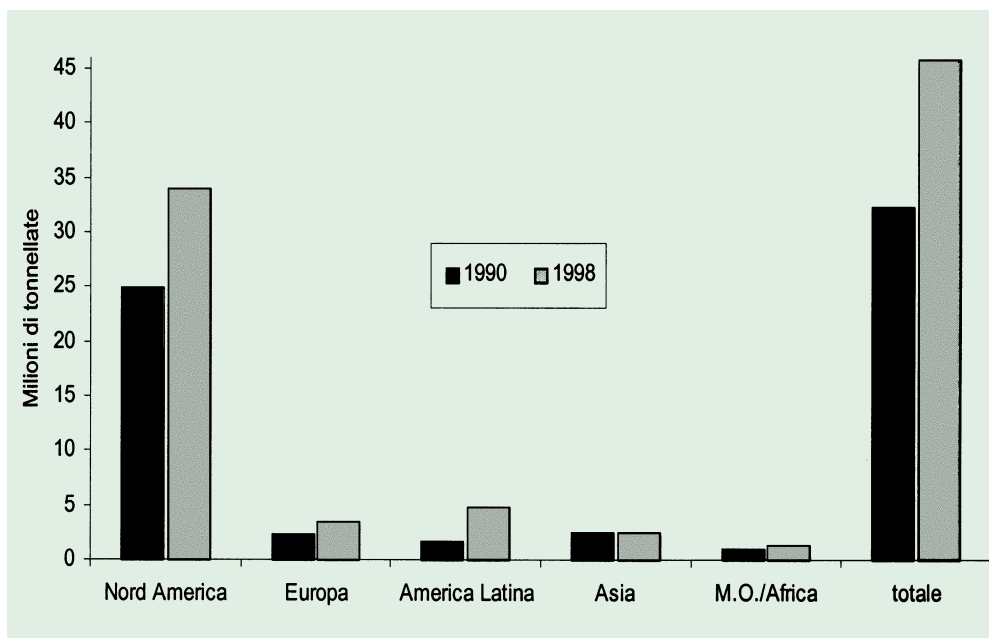


Fig. 1 - Incremento della produzione mondiale di coke di petrolio dal 1990 al 1998 [2].

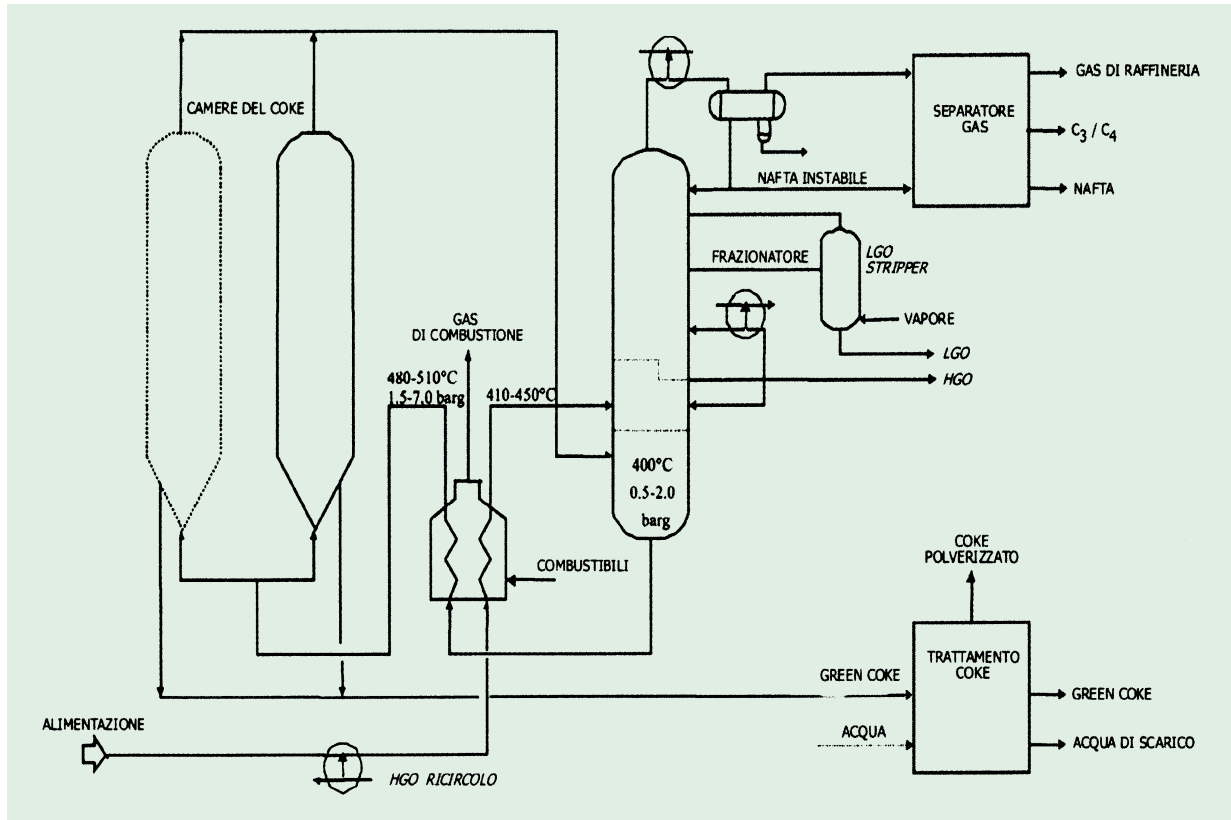


Fig. 2 - Schema di impianto di coking ritardato [4].

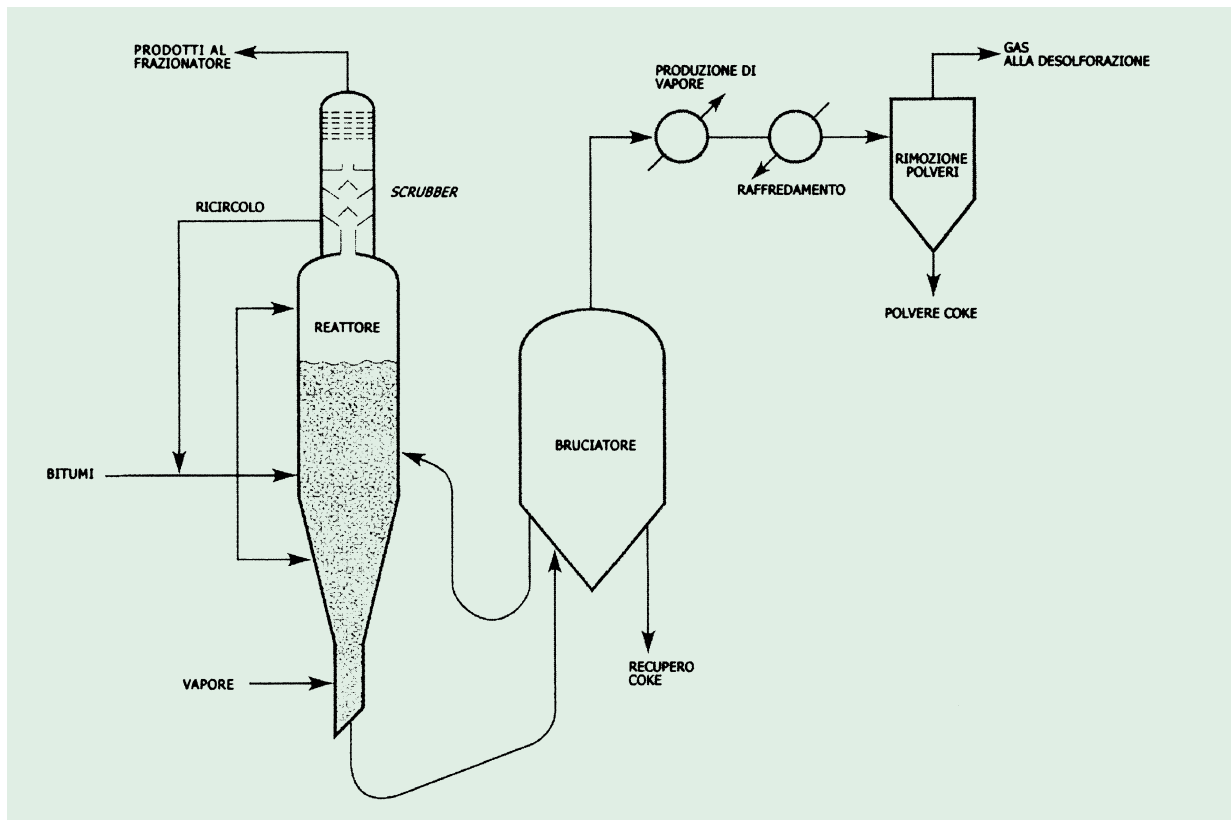


Fig. 3 - Schema di impianto di coking fluido [5].

2.2. Processo di produzione e tipologie di prodotto

Materiale solido, nero, di composizione sostanzialmente carboniosa, il coke di petrolio all'apparenza si presenta molto simile al carbone. Come detto, si ottiene dal *coking*, processo mediante il quale le frazioni pesanti derivanti dai tradizionali processi di raffinazione del petrolio (residui atmosferico o sotto vuoto, talvolta miscelati con bitume, *sludge*, *tar sands* e altre frazioni pesanti di raffineria) vengono ulteriormente convertiti in frazioni leggere e coke. Di indubbia efficacia quando in una raffineria si vogliono ridurre le rese di residui a favore di gas, benzine e distillati medi, il *coking*, da un punto di vista pratico, può essere considerato un processo di *cracking* in condizioni operative non molto severe, con l'eccezione che i prodotti di reazione vengono mantenuti nelle condizioni di *cracking* per un tempo piuttosto lungo [3].

Esistono tre tipi di *coking*: ritardato (*delayed coking*), fluido (*fluid coking*) e flessibile (*flexi-coking*).

Coking ritardato (Figura 2) : è il più vecchio ma anche di gran lunga il più usato processo per la produzione di coke di petrolio (negli Stati Uniti ne copre circa il 95%). È un processo semicontinuo operante a temperature di circa 400-450 °C. Dopo un rapido riscaldamento iniziale nel forno, la carica viene confinata nelle cosiddette camere del coke (*coking drums*), dove, in particolari condizioni di temperatura e pressione, viene lasciata fino a completamento delle reazioni di *coking*. I prodotti liquidi e gassosi che si ottengono passano al frazionatore per la separazione; il coke si deposita nelle camere stesse, da dove, per essere prelevato, viene frantumato idraulicamente in grossi pezzi.

Generalmente il *coking* ritardato è in grado di convertire in prodotti più dell'80% della carica, con una produzione di 0,13 tonnellate di coke di petrolio per tonnellata di alimentazione [4].

Coking fluido (Figura 3): è un processo continuo a letto fluido, nel quale la fase solida è costituita dal coke che si forma nel processo stesso e che viene mantenuto fluido dalla carica. L'impianto è costituito essenzialmente da un reattore e da un fornobrucciato, tra i quali, allo scopo di trasferire calore, viene fatto circolare il coke. Lo stesso coke viene inoltre utilizzato come combustibile nel bruciatore; il quantitativo eccedente le esigenze termiche viene estratto come prodotto finito. Il *coking* fluido viene condotto sostanzialmente a pressione atmosferica e richiede temperature superiori a 485 °C [5].

Rispetto al *coking* ritardato produce più gasolio ma meno benzina, seppure con N.O. più elevato, e meno coke.

Coking flessibile: è un ampliamento del *coking* fluido, che prevede l'inclusione di un gasificatore adiacente al bruciatore. Generalmente con il *coking* flessibile quasi il 90% della carica viene trasformato in prodotti gassosi e liquidi. L'inserimento di un gassificatore, inoltre, conferisce notevole flessibilità al processo, permettendo, tra l'altro, di convertire l'eventuale eccesso di coke in gas, utilizzabile a sua volta sia come fonte di energia che come materia prima per la produzione di composti chimici.

Al di là della fondamentale importanza che rivestono le caratteristiche dell'alimentazione al *coking* nel condizionare la qualità del prodotto finale, aspetto che verrà ripreso più volte nel seguito, bisogna comunque osservare che anche il tipo di impianto e le condizioni operative in esso adottate hanno una parte importante nel determinare la composizione chimica e la struttura fisica del coke di petrolio ottenuto. Il coke da *coking* ritardato (talvolta indicato come *delayed coke*), ad esempio, può contenere ancora fino al 15% circa di sostanze volatili e, talvolta, è contraddistinto da un caratteristico odore "idrocarburo" [6]. Il coke da *coking* fluido (*fluid coke*), invece, derivando da un processo

TABELLA I

Tipiche caratteristiche dei tre differenti tipi di coke (due campioni per ogni tipo) di petrolio [9]

Proprietà	Delayed coke		Fluid coke		Flexi coke	
	1	2	1	2	1	2
Carbonio fisso (% m/m)	84,47	83,20	90,48	91,50	95,27	94,90
Volatili (% m/m)	8,52	6,48	3,93	4,94	1,77	1,25
Ceneri (% m/m)	1,06	1,72	0,31	1,32	2,50	0,99
Umidità (% m/m)	5,96	8,60	5,28	2,24	0,46	2,86
Carbonio (% m/m)	83,44	81,12	82,28	84,41	92,31	94,90
Idrogeno (% m/m)	3,35	3,60	1,74	2,12	0,68	0,30
Rapporto H/C (% m/m)	0,48	0,53	0,25	0,30	0,09	0,04
Azoto (% m/m)	1,71	2,55	1,83	2,35	1,52	1,11
Zolfo (% m/m)	4,45	4,37	5,32	6,74	2,49	2,74
Ossigeno (% m/m)	0,04	0,04	1,41	0,82	0,04	0,00
Potere calorifico (MJ/kg)	33,80	33,26	33,99	32,60	33,74	32,50
Indice Hardgrove	54	–	35	–	55	–

condotto a temperature più elevate, ha minori contenuti di sostanze volatili e di idrogeno ed è più duro. Viene prodotto sotto forma di sabbia fine (0,25-0,75 mm di diametro) [7]; la superficie liscia dei grani gli conferisce particolari caratteristiche di fluidità, che ne determina anche la denominazione. Il coke da *coking* flessibile (*flexicoke*) infine, rispetto al precedente, ha contenuti sia di volatili che di idrogeno ancora più bassi, è più fine e di conseguenza presenta una maggiore polverosità [8].

Dai dati composizionali delle varie tipologie di coke, alcuni dei quali vengono riportati a titolo esemplificativo nella Tabella I, si può vedere come anche le significative differenze nei rapporti H/C, oltre a indicare il grado di aromatizzazione di ciascun prodotto, riflettono la differente severità dei tre tipi di processo [9].

Molto spesso il coke di petrolio uscente dal *coking* senza subire ulteriori trattamenti viene genericamente denominato *green coke*.

In funzione della differente struttura cristallina il coke di petrolio, in particolare quello proveniente dal *coking* ritardato, può venire classificato in tre distinte forme fisiche denominate, rispettivamente, *sponge*, *shot e needle* [6;10].

Lo *sponge coke* ha un aspetto spugnoso, opaco ed è caratterizzato da una struttura porosa con una elevata area superficiale.

Lo *shot coke*, invece, è molto duro e si presenta sotto forma di piccole pastiglie sferiche (diametro fino a 5 mm) [7]; lo si ottiene soprattutto da grezzi molto pesanti e la sua formazione è favorita da un elevato contenuto di asfaltini nella carica.

Il *needle coke*, infine, conosciuto anche come *premium o graphite coke*, presenta una struttura cristallina aghiforme ed è caratterizzato da un basso valore di resistività elettrica e da un altrettanto basso coefficiente di espansione termica. È la forma di coke più pregiata, l'unica prodotta intenzionalmente dalle raffinerie; si ottiene in condizioni operative molto severe e la sua formazione è favorita da cariche altamente aromatiche.

Per certe applicazioni il coke di petrolio viene sottoposto a calcinazione, un processo di pirolisi a temperature superiori ai 1200 °C, mediante il quale vengono definitivamente rimosse le sostanze volatili fino a produrre il cosiddetto *coke calcinato*.

2.3. Qualità e destinazione d'uso del coke di petrolio

Molto spesso, in prima approssimazione, per giudicare la qualità del coke di petrolio e valutarne il più idoneo utilizzo, si ricorre alla sua composizione chimica, con particolare riferimento al contenuto di zolfo e di metalli pesanti. D'altra parte la presenza, anche elevata, di tali elementi nel coke di petrolio è insita nel suo processo di formazione. Infatti quantità più o meno rilevanti di composti organici dello zolfo, assieme a quantità assai piccole di composti contenenti elementi diversi, come nichel, vanadio, ferro e rame, sono riconosciuti tra i costituenti del petrolio grezzo. Il processo di raffinazione mediante il quale, attraverso una serie di operazioni fisiche e altre di carattere chimico, dal petro-

TABELLA II
Tipica composizione del coke di petrolio [8]

Componente	Contenuto
Carbonio	84 - 97%
Zolfo	0,2 - 6%
Materie volatili	2,0 - 15%
Idrogeno	<5%
Ferro	50 - 2000 mg/kg
Vanadio	5 - 2000 mg/kg
Boro	0,1 - 0,5 mg/kg
Nichel	0,1 - 3000 mg/kg

lio grezzo si ottiene una vasta gamma di prodotti commerciali (benzine, gasoli, ecc.) tende a concentrare tali elementi, considerati contaminanti nocivi, nelle frazioni più pesanti e nei residui. Di conseguenza anche nel coke di petrolio, che in pratica rappresenta il residuo del *coking*, si accumulano tutti quegli elementi indesiderabili, in particolare proprio zolfo e metalli pesanti, già presenti nel grezzo di partenza.

Per alcuni dei parametri composizionali più significativi, nella Tabella II vengono riportati i campi di variabilità all'interno dei quali comunemente ricade la composizione del coke di petrolio [8]. Come già accennato in precedenza, generalmente sono i livelli di zolfo e di metalli pesanti, in particolare di nichel e vanadio, che più di altri condizionano l'uso finale del petcoke, il quale, da un punto di vista pratico, ha sostanzialmente due utilizzi: come combustibile (commercialmente denominato *fuel grade*) oppure come fonte di carbonio (*anode grade*).

Generalmente coke di petrolio a bassi contenuti di zolfo (fino al 3%) e di metalli pesanti (Ni+V <450 ppm) vengono ritenuti pregiati e preferiti come materia prima (o fonte di carbonio). Per contro, elevati contenuti di zolfo e metalli pesanti sono invece meglio tollerati, quando il petcoke viene utilizzato come combustibile.

Come si può rilevare dalla distribuzione mostrata nella Figura 4, nella quale viene raffigurata la situazione presente nel mercato mondiale, circa i 2/3 del coke di petrolio prodotto vengono utilizzati come fonte di energia [11].

In relazione a tale utilizzo è interessante osservare (Figura 5) come il sempre più frequente ricorso a petroli grezzi pesanti di bassa qualità ha determinato nel corso degli ultimi venti anni un costante incremento dei valori medi delle concentrazioni di zolfo e vanadio nel coke di petrolio. A fronte di questo dato di fatto, si ritiene comunque che l'aspetto critico non sia rappresentato tanto dalla qualità globale del coke di petrolio che si ottiene da questo tipo di grezzi, quanto, piuttosto, dalla capacità di chi lo utilizza come fonte di energia di adattarsi a combustibili contenenti altissimi livelli di zolfo e di metalli pesanti. Da come l'industria saprà far fronte a questi dettami qualitativi dipenderà l'espansione del mercato del combustibile coke di petrolio [2].

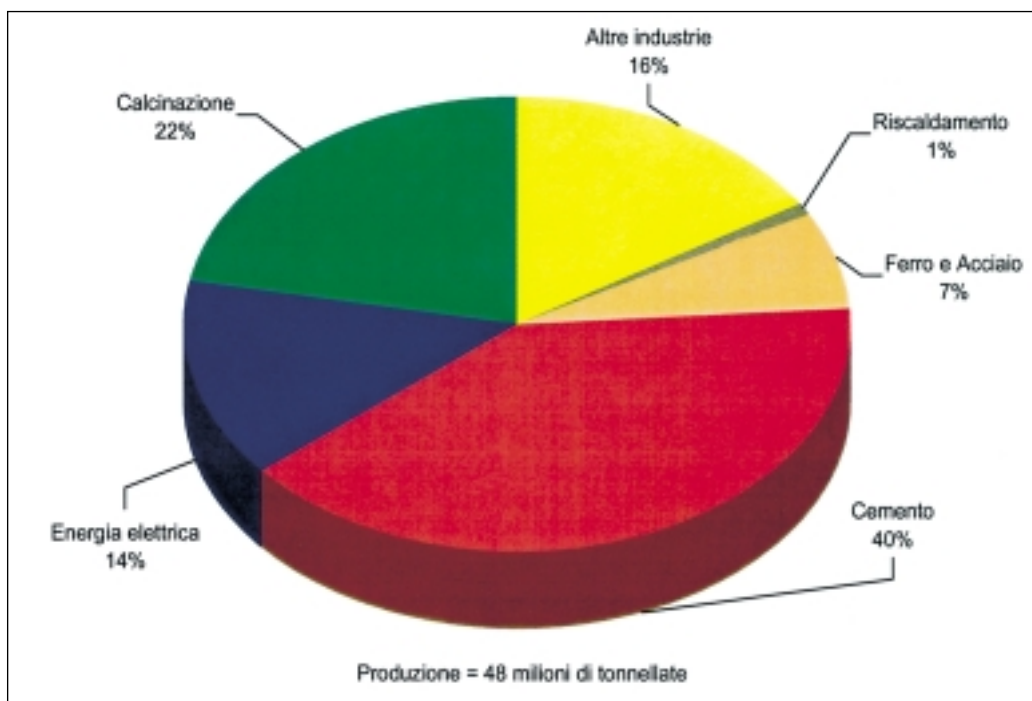


Fig. 4 - Produzione (con esclusione di FSU e Cina) e principali impieghi dei coke di petrolio sul mercato mondiale (1999) [11].

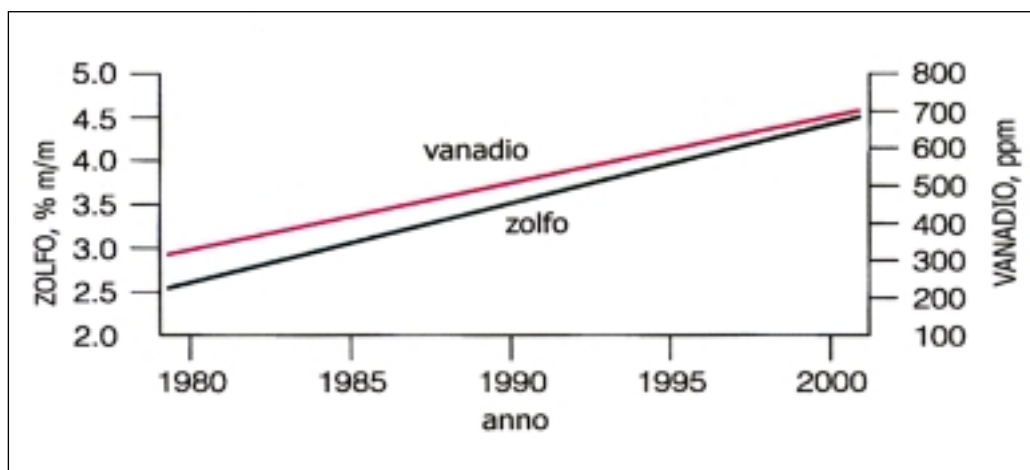


Fig. 5 - Andamento della qualità del coke di petrolio in termini di contenuti medi di zolfo e vanadio [2].

3. Il combustibile coke di petrolio

3.1. Caratteristiche generali

Pur essendo a tutti gli effetti un derivato petrolifero, il coke di petrolio, come tipologia di materiale, ma soprattutto come combustibile, è sempre stato accomunato al carbone. In effetti, sebbene contraddistinti da un'origine alquanto differente, i due prodotti presentano strette analogie: molto simili come aspetto fisico, presentano la stessa logistica della manipolazione e hanno la medesima destinazione finale come fonte di energia sia negli impianti termici che in altre applicazioni industriali. Anche dal punto di vista analitico, la caratterizzazione del coke di petrolio (e la sua interpretazione), quale

strumento per stimarne qualità e valore di materia prima energetica, si è sempre basata sui tradizionali parametri, nonché sugli stessi metodi analitici, utilizzati per la valutazione del carbone.

Preso atto di queste affinità, bisogna tuttavia osservare che, alla luce delle rispettive composizioni chimiche, i due combustibili evidenziano sostanziali differenze qualitative.

Per meglio rappresentare tale diversità, il campo di variabilità e i valori medi delle principali caratteristiche di carboni fossili e di petcoke vengono confrontati nella Tabella III. I dati riportati, per altro del tutto coerenti con altri reperibili in letteratura, si riferiscono a oltre 300 campioni di carboni fossili e a circa 500 campioni di petcoke analizzati presso la Stazione sperimentale per i Combustibili

TABELLA III

Campo di variabilità e valori medi delle principali caratteristiche di oltre 300 campioni di carbone fossile e di circa 500 campioni di coke di petrolio analizzati presso la Stazione sperimentale per i Combustibili [12]

Proprietà	Carbone fossile			Petcoke		
	Min	Max	Media	Min	Max	Media
<i>Sul come ricevuto:</i>						
Ceneri (% m/m)	6,67	18,2	13,85	0,20	5,0	1,16
Materie volatili (% m/m)	10,73	41,11	24,80	9,74	16,74	13,07
Carbonio (% m/m)	63,05	80,68	71,27	82,34	88,35	86,61
Idrogeno (% m/m)	2,50	4,60	3,85	2,98	4,04	3,63
Azoto (% m/m)	1,48	2,30	1,77	1,27	2,70	1,79
Zolfo (% m/m)	0,21	1,21	0,48	2,76	6,63	4,89
Cloro (m/m)	–	–	–	<0,01	0,09	0,02
Vanadio (mg/kg)	–	–	–	390	4660	1812
Potere calorifico superiore (kcal/kg)	5796	7788	6729	7678	8569	8365
Potere calorifico superiore (MJ/kg)	24,30	32,60	28,15	31,55	35,90	35,00
Potere calorifico inferiore (kcal/kg)	5618	7562	6527	7489	8378	8176
Potere calorifico inferiore (MJ/kg)	23,50	31,65	27,35	31,35	35,10	34,25

(SSC) [12]. Un ulteriore confronto, in questo caso limitato solo ai valori medi dei parametri più significativi, viene inoltre rappresentato graficamente nella Figura 6.

Innanzitutto si deve rilevare che, seppure con un minor grado di variabilità rispetto a quanto avviene per il carbone, anche la composizione del coke di petrolio, in funzione dell'alimentazione e del tipo di *coking*, può variare entro un ampio intervallo di valori. In ogni caso, al di là delle particolari proprietà che possono contraddistinguere un singolo prodotto, come considerazione di carattere generale si può affermare che il coke di petrolio è caratterizzato da elevati contenuti di carbonio e di zolfo e da un potere calorifico decisamente superiore rispetto

al carbone. Per contro, sempre rispetto al carbone, si evidenziano invece minori contenuti di sostanze volatili e di ceneri, mentre sono scarsamente rilevanti le differenze osservate per idrogeno e azoto. Particolarmente consistente infine nel coke di petrolio è il contenuto di vanadio che generalmente è sotto le 100 ppm nei carboni.

Da un punto di vista pratico l'interpretazione dei risultati analitici, per quanto spesso sia resa difficile dalle numerose variabili operative, rappresenta un punto di partenza indispensabile in rapporto al comportamento del combustibile in determinate condizioni d'esercizio e quindi al suo utilizzo finale. Per quanto riguarda i coke di petrolio, che molto spesso si differenziano l'uno dall'altro per le grada-

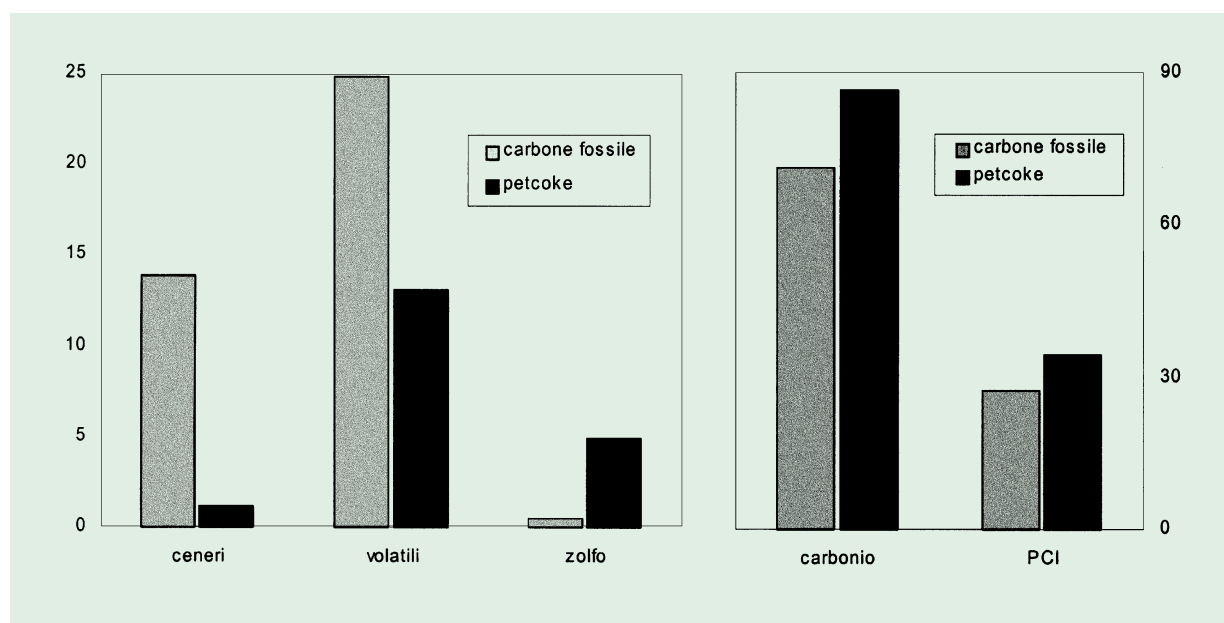


Fig. 6 - Confronto tra i valori medi dei parametri più significativi di carbone fossile e petcoke. I valori si riferiscono a oltre 300 campioni di carbone e a circa 500 campioni di petcoke analizzati presso la Stazione sperimentale per i Combustibili.

zioni delle loro proprietà, esperienze maturate nelle più svariate condizioni di impiego hanno evidenziato che tale valutazione è sostanzialmente riconducibile al ruolo chiave che esercita la combinazione di un limitato numero di parametri quali, in particolare, il potere calorifico, i contenuti di zolfo, di sostanze volatili, di metalli, di ceneri e la durezza.

3.2. Potere calorifico

Da un punto di vista qualitativo, il potere calorifico rimane il principale fattore per la valutazione di un combustibile solido, in quanto misura dell'energia chimica disponibile, sebbene la proporzione di essa recuperabile in un impianto di combustione, considerato un certo assieme di condizioni operative, è influenzata da altre caratteristiche fisiche e chimiche [13].

L'elevato potere calorifico (quello *inferiore* mediamente supera i 30 MJ/kg), unitamente al basso costo, rappresenta una delle principali attrattive del coke di petrolio. Oltre agli intuibili vantaggi che derivano da tale caratteristica (molto interessante, ad esempio, l'utilizzo "rinforzante" del petcoke in miscela con combustibili energeticamente più poveri quali i carboni sub-bituminosi), va inoltre osservato che in linea di principio un maggior potere calorifico consente di maneggiare una quantità minore di combustibile e quindi incide favorevolmente sui costi di esercizio.

3.3. Zolfo

L'elevato contenuto di zolfo, componente indesiderato per tutti i combustibili, è una delle caratteristiche qualitative peculiari del coke di petrolio utilizzato come fonte di energia. Il grado di contaminazione da zolfo, che in casi estremi può raggiungere anche livelli dell'8%, è strettamente correlato alla composizione della carica al *coking* e, in ultima analisi, al greggio d'origine. Si ritiene che la maggior parte della zolfo sia presente come zolfo organico legato alla matrice carboniosa del coke di petrolio [14]. Bisogna tuttavia rilevare che la struttura di tali composti, anche per la complessità e la variabilità composizionale del petcoke stesso, rimane tuttora largamente sconosciuta. Oltre allo zolfo organico in alcuni casi sono state riscontrate anche modeste presenze di solfati, zolfo piritico e zolfo elementare. Operativamente l'elevata concentrazione di zolfo assume particolare importanza soprattutto dal punto di vista ambientale, dal momento che durante la combustione determina un forte incremento delle emissioni inquinanti. Lo zolfo inoltre, sempre tramite i prodotti gassosi della combustione contenenti SO_x , può essere causa indiretta di fastidiosi fenomeni di corrosione e di incrostazioni.

3.4. Sostanze volatili

Per un combustibile solido (è il caso del carbone e quindi del coke di petrolio) il contenuto di sostanze volatili, che in pratica rappresentano la parte più reattiva del combustibile, è un parametro molto im-

portante, in quanto indice delle caratteristiche di combustione. Sono infatti le sostanze volatili che si liberano durante la fase iniziale di riscaldamento (conosciuta come pirolisi o devolatizzazione) che condizionano gli stadi successivi del processo di combustione e ne influenzano i principali parametri sperimentali quali accensione, stabilità e temperatura della fiamma [15]. Il basso contenuto di sostanze volatili, che caratterizza il coke di petrolio e che dal punto di vista della combustione lo rende molto simile alle antraciti, spesso rappresenta un ostacolo al suo impiego nei tradizionali bruciatori che comunemente utilizzano carbone, e può portare a conseguenze operative problematiche (accensione difficoltosa che richiede alte temperature, scarsa stabilità di fiamma e difficile combustione). A tali aspetti in genere si ovvia bruciando coke di petrolio in miscela con carbone oppure ricorrendo a bruciatori appositamente disegnati per combustibili a basso contenuto di sostanze volatili.

3.5. Metalli

Mentre ad un esame qualitativo la presenza di metalli nel coke di petrolio, stante la stretta relazione con la composizione della carica al *coking*, può variare entro un campo assai esteso, quantitativamente il ruolo più significativo è senza dubbio ricoperto da nichel e vanadio. Tali elementi infatti, che già nel petrolio grezzo, nel quale sono presenti sotto forma di complessi organici (porfirine), talvolta raggiungono concentrazioni considerevoli (anche centinaia di ppm), nel coke di petrolio possono arrivare a livelli molto elevati, dell'ordine delle migliaia di ppm. Senza dimenticare altri elementi, quali silicio, ferro e alluminio che spesso abbondano nel petcoke, val la pena sottolineare che nel processo di combustione la presenza quali-quantitativa di metalli, nel loro complesso, è molto importante sia da un punto di vista ambientale, in relazione alle emissioni, sia da un punto di vista operativo, in quanto direttamente correlata alla composizione delle ceneri che andranno a formarsi. Nel caso del petcoke, inoltre, bisogna evidenziare che proprio le alte concentrazioni dei metalli presenti potrebbero creare ulteriori problemi ambientali nelle fasi di movimentazione e stoccaggio, soprattutto se connesse a materiali molto polverosi.

3.6. Ceneri

Per ceneri si intende il residuo inorganico che rimane dopo la combustione. Sebbene il valore di ceneri che si determina in laboratorio non corrisponda né in qualità né in quantità al materiale solido scaricato, con lo stesso nome, da una combustione in impianto reale, la sua interpretazione analitica è comunque importante sotto tre aspetti principali: *i*) in relazione al potere calorifico; *ii*) in relazione alla quantità di materiale solido da scaricare e su quella del materiale particellare nei gas di combustione; *iii*) in relazione ai fenomeni di erosione, corrosione e incrostazioni [13].

In linea generale, ad un maggior contenuto di ce-

neri corrisponde un minor contenuto di materiale organico combustibile e di conseguenza un più basso potere calorifico. Occorre tuttavia sottolineare che la percentuale di ceneri ha più influenza sulla quantità di residui da smaltire che sulla quantità di combustibile da bruciare.

Il coke di petrolio è caratterizzato da un contenuto di ceneri particolarmente basso. Questo comporta, almeno potenzialmente, minori problemi di incrostazioni e scorificazioni, nonché costi ridotti per la loro manipolazione.

Per quanto riguarda l'aspetto qualitativo, la composizione delle ceneri è strettamente correlata al contenuto di metalli. In rapporto a tale dipendenza, oltre ai potenziali effetti ambientali che ne potrebbero derivare, le ceneri da coke di petrolio, anche se talvolta piuttosto abrasive, possono assumere caratteristiche tali da risultare molto interessanti per applicazioni industriali (ad esempio, quali additivi nell'industria del cemento), come anche nell'edilizia [16].

3.7. Durezza

Viene misurata mediante la determinazione dell'indice di macinabilità Hardgrove (HGI) e serve per valutare la tendenza o la predisposizione di un carbone a frantumarsi. L' HGI, in quanto indicativo delle operazioni necessarie alla macinazione del carbone, è un parametro che ha assunto particolare importanza tecnica soprattutto a seguito dell'avvento dei moderni sistemi di combustione, la maggior parte dei quali utilizzano combustibili polverizzati. In generale, come conferma anche la rappresentazione grafica della Figura 7, nella quale vengono mostrati i risultati di una serie di determinazioni di indice HGI eseguite presso la SSC [12], la macinabilità del coke di petrolio (min. 27 – max. 99) ha un

campo di variabilità molto più ampio di quello riscontrato per il carbone, contraddistinto invece da una maggiore regolarità (min. 42 – max. 67). I valori più bassi generalmente si riferiscono a petcoke molto duri, che vengono prodotti da grezzi ad alto contenuto di metalli in severe condizioni di *coking* e sono spesso associati alla forma *shot*. Per contro, i valori più alti sono attribuibili a petcoke relativamente morbidi, che presentano la struttura *sponge* e sono caratterizzati da un maggior contenuto di materie volatili.

Nella pratica operativa l'utilizzo di petcoke particolarmente duri necessita di supplementari operazioni di macinazione con conseguente aggravio di costi.

4. Utilizzo del coke di petrolio come fonte di energia

Seppur condizionato dallo scetticismo che suscitano gli elevati contenuti di zolfo e di metalli pesanti, l'impiego di coke di petrolio come fonte di energia, in virtù di un contenuto energetico ampiamente competitivo con gli altri combustibili tradizionali associato ad un costo contenuto, e grazie alle moderne tecnologie di contenimento delle emissioni, ha acquisito negli ultimi tempi una crescente attenzione.

Le significative esperienze maturate negli ultimi anni a livello mondiale sulle potenzialità energetiche del coke di petrolio sono ben documentate in un dettagliato rapporto pubblicato recentemente dalla IEA Coal Research [17], dal quale sostanzialmente emerge che il coke di petrolio, spesso in co-combustione, altre volte tal quale, può trovare un efficace ed efficiente impiego come combustibile sia negli impianti termici per la produzione di energia sia nell'industria del cemento. Di seguito,

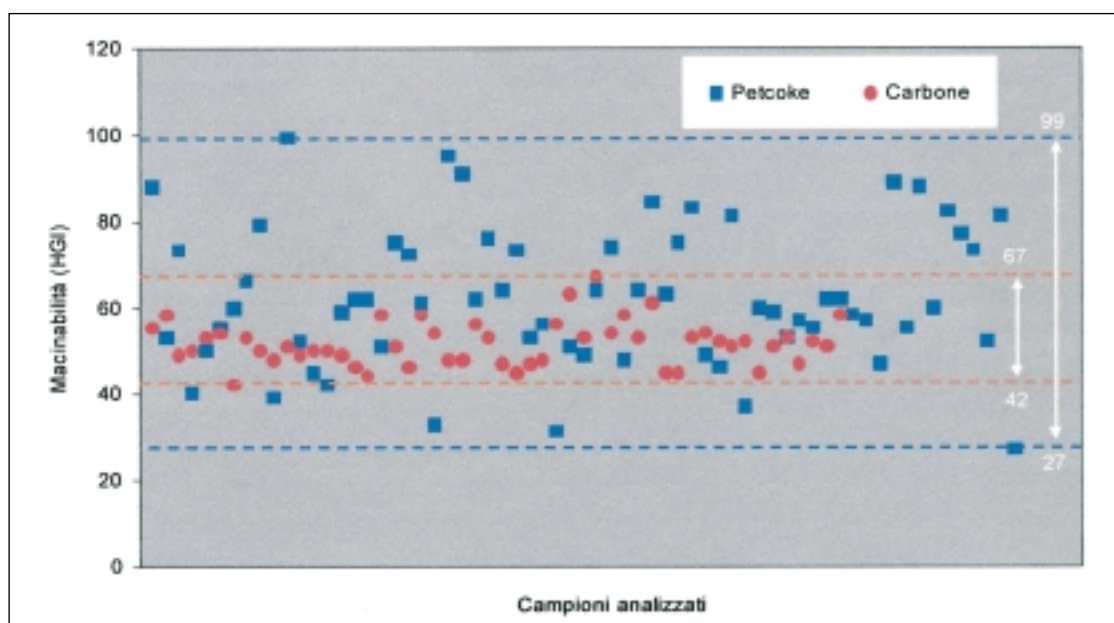


Fig. 7 - Campo di variabilità dell'indice di macinabilità HGI. I dati si riferiscono a 52 campioni di carbone e a 65 campioni di petcoke analizzati presso la Stazione sperimentale per i Combustibili [12].

sulla base di quanto riportato nel citato rapporto, vengono fornite a grandi linee le principali informazioni di carattere generale circa l'utilizzo del coke di in tali applicazioni.

4.1. Il coke di petrolio nelle caldaie a polverino

Sviluppata negli anni '20, attualmente quella delle caldaie a polverino rappresenta la tecnica di combustione maggiormente diffusa nella produzione di energia ed è adottata da tutti gli impianti italiani a carbone in funzione, che prevedono l'utilizzo della sola turbina a vapore [18]. Si basa sulla macinazione finissima del carbone, il quale viene poi iniettato in camera di combustione con un flusso d'aria mediante una serie di appositi bruciatori. Tali impianti sono caratterizzati da una buona affidabilità e raggiungono un'efficienza di combustione superiore al 99%, consentendo un completo utilizzo del combustibile, che non viene quindi riversato nell'atmosfera.

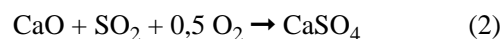
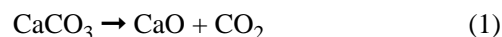
Un efficiente funzionamento delle caldaie a polverino è in larga parte condizionato dalle caratteristiche del combustibile impiegato. Tra queste, particolare importanza riveste il contenuto di sostanze volatili, il cui sviluppo iniziale e la successiva combustione rappresentano, come abbiamo già visto, uno stadio fondamentale per un regolare sviluppo di tutto il processo di combustione.

Il coke di petrolio, come tutti i combustibili a basso contenuto di sostanze volatili, ha scarse qualità di accensione e può trovare impiego nelle tradizionali caldaie a polverino solo se miscelato con consistenti frazioni di combustibile supplementare. Tuttavia, sulla base di esperienze pratiche, si è visto che ricorrendo a bruciatori con particolari configurazioni, del tipo di quelli di regola utilizzati per bruciare antraciti, si può ottenere una efficiente combustione anche con il 100% di coke di petrolio. È comunque opportuno in tal caso che il petcoke contenga almeno il 10% di sostanze volatili; altrimenti, generalmente per un contenuto di sostanze volatili inferiori al 5%, è consigliabile, al fine di agevolare la combustione, miscelarlo anche in questi impianti con una buona percentuale di carbone o di altro combustibile aggiuntivo. Sempre a proposito delle caldaie a polverino, bisogna inoltre sottolineare che la combustione di coke di petrolio comporta generalmente alti valori di *burn-out*, vale a dire una concentrazione di carbonio nelle ceneri piuttosto elevata, maggiore, ad esempio, di quella riscontrabile nella combustione di un carbone bituminoso. Questa caratteristica, dovuta in parte anche al basso contenuto di ceneri che caratterizza il petcoke e, talvolta, alla minore reattività del suo *char* residuo, influisce negativamente sull'efficienza di combustione. In linea generale, a questi aspetti negativi si cerca di ovviare modificando alcuni aspetti operativi mediante opportuni accorgimenti sperimentali. Oltre alla già citata miscelazione con combustibili più reattivi (ad esempio, con carbone bituminoso), si può ricorrere a temperature di combustione più elevate, ad un maggior grado di finezza del polverino, all'incremento del tempo di residenza nel forno,

assicurando inoltre una distribuzione uniforme del petcoke polverizzato tra i bruciatori [19].

4.2. Il coke di petrolio nella combustione a letto fluido

In questo processo il combustibile, alimentato in pezzatura più grossolana (da pochi millimetri di granulometria fino ad alcuni centimetri) rispetto a quanto descritto per le caldaie a polverino, viene miscelato in un letto di particelle riscaldate e mantenute fluide mediante insufflazione d'aria. L'intimo contatto tra il combustibile e il letto, al quale vengono opportunamente aggiunte sostanze (ad esempio, calcare) capaci di fissare chimicamente lo zolfo presente nel combustibile, consente un'efficace cattura della SO_2 , che si sviluppa nel processo, evitando quindi di ricorrere ad onerosi trattamenti di post-combustione per la desolfurazione dei fumi. La riduzione delle emissioni di SO_2 durante la combustione è stato uno dei primi risultati positivi di questo processo. La desolfurazione avviene *in situ* mediante le seguenti reazioni :



La reazione si sviluppa in due fasi : dapprima la calcinazione del calcare a formare CaO , quindi la successiva fissazione della SO_2 in solfato di calcio anidro. Lo scambiatore di calore, posto direttamente nel letto fluido, mantiene una temperatura di circa $850^\circ C$ e consente di raggiungere coefficienti di scambio termico piuttosto elevati. La temperatura di esercizio relativamente bassa, oltre ad agevolare l'assorbimento di SO_2 sul calcare, dovrebbe favorire anche la riduzione delle emissioni di NO_x .

Oltre a questi benefici di carattere ambientale, uno dei principali vantaggi della combustione a letto fluido è la grande flessibilità dimostrata nel bruciare differenti combustibili, anche quelli potenzialmente problematici, in quanto contenenti alti livelli di zolfo e impurezze, nello stesso bruciatore, simultaneamente o separatamente, senza sostanziali variazioni impiantistiche.

Date le sue caratteristiche, il coke di petrolio, sia tal quale che in co-combustione, è un combustibile particolarmente adatto all'utilizzo in questo tipo di impianti. A differenza di quanto osservato precedentemente per le caldaie a polverino, nella combustione a letto fluido non sono necessarie specifiche operazioni di polverizzazione del combustibile: coke di petrolio particolarmente duri possono essere utilizzati senza esasperati trattamenti preliminari. Anche il contenuto di sostanze volatili in questo caso non rappresenta un problema: il basso valore che caratterizza il petcoke viene compensato dall'abbondante presenza di materiale solido caldo che rimane all'interno del bruciatore e che assicura sufficiente energia al sistema per un efficiente funzionamento. Nella Tabella IV vengono riportati alcuni significativi esempi di impianti di combustione a letto fluido che utilizzano coke di petrolio.

TABELLA IV
Impianti CFB alimentati a coke di petrolio [16]

Impianto	Potenza MWe	% Petcoke
NISCO, Westlake, Louisiana, USA	2 x 100	100
JEA, Jacksonville, Florida, USA	2 x 300	0 - 100
ENAP, Cile	67	100
CEMEX, Tamuin Messico	4 x 130	100
FORMOSA HEAVY INDUSTRIES, Mai Liao Messico	2 x 150	70 - 100
SCOTT PAPER, Chester, PA, USA	65	15 - 50
HYUNDAI OIL, Season, Korea	25	100
UNIVERSITY OF NORTHZR, IOWA (USA)	15	50 - 70
MT POSO - Cogeneration, USA	50	50
RUMFORD - Cogeneration, USA	85	30
COLMAC - Energy, USA	2 x 30	15 - 50

Allo stato attuale sono sostanzialmente due le tipologie di impianti disponibili: la combustione in letto fluido bollente (BFBC) e la combustione in letto fluido circolante (CFBC). È in quest'ultimo tipo di impianto che generalmente viene bruciato il coke di petrolio. La combustione in letto fluido circolante utilizza alte velocità di fluidizzazione; le particelle, tenute costantemente in un flusso gassoso, passano dalla camera di combustione in un ciclone, dal quale le più grandi vengono raccolte e ritornano alla camera di combustione. Questo ricircolo comporta lunghi tempi di residenza nel bruciatore e assicura un'alta efficienza di combustione anche con combustibili a basso contenuto di sostanze volatili, e quindi poco reattivi, come il coke di petrolio.

4.3. Il coke di petrolio negli impianti di gassificazione integrata con ciclo combinato (IGCC)

In un impianto IGCC il carbone viene gassificato in presenza di vapore ad alta temperatura e alta pressione. Il prodotto è un gas di sintesi nel quale, oltre alla naturale preponderanza di CO e H₂, si può riscontrare la presenza di una serie di inquinanti (H₂S, COS, NH₃, ecc.) derivanti dalle impurità presenti nel carbone. Dopo la rimozione di tali sostanze, il gas di sintesi viene utilizzato nelle turbine a gas per produrre energia elettrica; i fumi caldi di scarico prodotti vengono quindi recuperati e impiegati nella produzione di vapore che alimenta una turbina a vapore. La gassificazione integrata con ciclo combinato, sistema ad alta innovazione tecnologica, è caratterizzata da eccellenti prestazioni ambientali, soprattutto in termini di riduzione di emissioni di SO₂ e NO_x. Anche la gestione dei sottoprodotti è meno problematica e può addirittura portare vantaggiosi ritorni economici. La maggior parte dello zolfo presente nel combustibile, infatti, può essere recuperato come zolfo elementare ad elevato grado di purezza e reso quindi disponibile in forma

commerciale, mentre le ceneri, convertite in scorie vetrificate, possono trovare adeguati impieghi nell'edilizia e nelle infrastrutture.

Da un punto di vista tecnico, il coke di petrolio, sebbene contenga alti livelli di zolfo e di metalli pesanti, peraltro compensati dal basso contenuto di ceneri e dall'elevato potere calorifico, è un tipo di combustibile il cui utilizzo nel processo di gassificazione non comporta particolari problemi; potrebbe anzi rappresentare un punto di forza in base ad alcune considerazioni di carattere economico. La tecnologia IGCC, infatti, è molto onerosa e il suo sviluppo richiede alti costi di investimento che potrebbero essere parzialmente compensati in parte dall'impiego di combustibili di basso costo come il coke di petrolio, in parte da un mirato sfruttamento del gas di sintesi ottenuto. Per una raffineria dotata di *coking*, ad esempio, la vicinanza di un impianto IGCC alimentato a coke di petrolio potrebbe comportare un significativo effetto sinergico: da un lato permetterebbe lo sfruttamento e la valorizzazione di residui di difficile collocazione, dall'altro consentirebbe alla raffineria stessa di beneficiare dell'energia e dei prodotti della gassificazione. In questa ottica, ad esempio, si ritiene che negli Stati Uniti (maggior produttore mondiale di coke di petrolio con oltre 100.000 tonnellate/giorno), dove nel prossimo futuro le raffinerie necessiteranno di un quantitativo sempre maggiore di idrogeno per far fronte alle esigenze dei processi di desolforazione nella produzione di benzine e gasoli a bassissimo contenuto di zolfo, il petcoke possa costituire un'alimentazione di grande interesse per impianti IGCC e come tale, oltre a diventare una rilevante fonte energetica, rappresenterebbe una importante materia prima per la produzione di idrogeno [20].

Sempre sul petcoke impiegato nel processo di gassificazione, di particolare rilievo in ambito europeo è l'esperienza maturata all'interno del progetto dimostrativo Puertollano (Spagna) [21], dove un impianto IGCC da 335 MWe, gestito da un consor-

TABELLA V
 Caratteristiche dei combustibili utilizzati nell'impianto IGCC
 di Puertollano [20]

Proprietà	Carbone	Coke	Miscela 50/50
Umidità (% m/m)	11,8	7,00	9,40
Ceneri (% m/m)	41,10	0,26	20,68
Carbonio (% m/m)	36,27	82,21	59,21
Idrogeno (% m/m)	2,48	3,11	2,80
Azoto (% m/m)	0,81	1,90	1,36
Ossigeno (% m/m)	6,62	0,02	3,32
Zolfo (% m/m)	0,93	5,50	3,21
Potere calorifico superiore (MJ/kg)	13,10	31,99	22,55
Potere calorifico inferiore (MJ/kg)	13,58	32,65	23,12

zio che vede anche la partecipazione dell'Enel, viene alimentato con coke di petrolio, residuo della raffineria locale, miscelato 50/50 con carbone (Tabella V). I risultati raggiunti in termini di produzione di energia elettrica, di composizione del gas di sintesi e di prestazioni ambientali, oltre a rappresentare una consolidata base operativa per gli sviluppi futuri della tecnologia IGCC, confermano la totale adattabilità del coke di petrolio a questo particolare utilizzo.

4.4. Il coke di petrolio nella produzione del cemento

Le principali materie prime utilizzate nella preparazione del cemento sono costituite da composti di origine naturale: calcari, argille, tufi, marne, scisti. Quantitativamente i calcari, costituiti in gran prevalenza da CaCO_3 , rappresentano la materia prima più importante; seguono le argille, fornitrici di notevoli quantità di silice, allumina e ferro, quindi tufi, marne e scisti, la cui presenza è comunque di minore entità. Dopo estrazione, questi materiali, mediante

adeguati trattamenti preparatori (macinazione, eventuale additivazione, ecc.) vengono opportunamente miscelati e inviati alla cottura, operazione che costituisce il nodo cruciale della produzione del cemento. La cottura infatti, che avviene in forni rotatori gradualmente portati alla temperatura di circa 1450°C , consiste in uno scambio di calore e di massa tra i gas di combustione e la miscela grezza, la quale viene sottoposta in successione alle seguenti fasi:

- disidratazione (perdita di acqua a circa 700°C);
- calcinazione (liberazione di CO_2 a circa $900-1000^\circ\text{C}$);
- cottura o clinkerizzazione (a $1450 - 1500^\circ\text{C}$; mediante reazioni complesse si ha la sinterizzazione con formazione del clinker).

Il clinker da cemento così ottenuto è un semilavorato di color grigio scuro, dal quale mediante l'aggiunta di opportuni costituenti secondari (ad esempio, ceneri volanti) e successiva macinazione si ottengono cementi idonei ai più svariati impieghi.

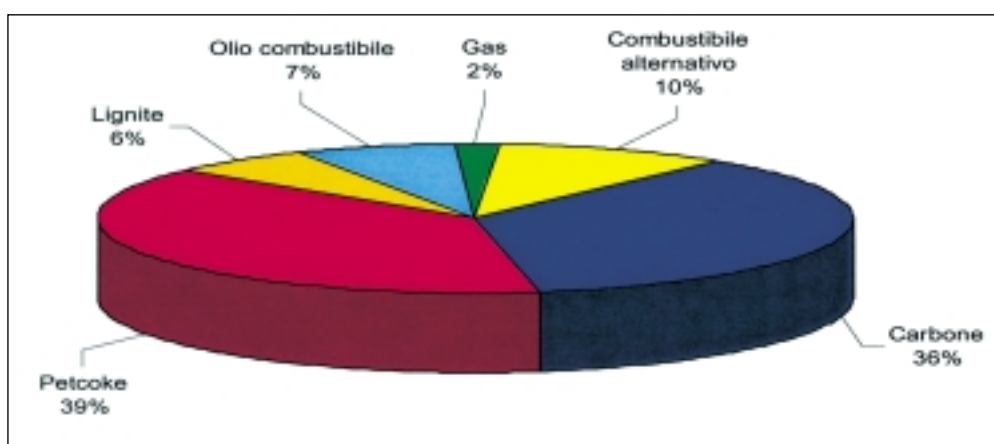


Fig. 8 - Consumo di combustibili dell'industria del cemento europea (1995) [21].

Nel ciclo produttivo del cemento particolare importanza, anche economica, riveste il tipo di combustibile che si utilizza. Si ritiene infatti che, se si escludono i costi capitale, il 30-40% dei costi di produzione nell'industria del cemento è imputabile ai costi energetici [22].

Storicamente il combustibile principalmente utilizzato nel processo di produzione del cemento è il carbone. Tuttavia un'ampia gamma di combustibili, tradizionali e alternativi, è al giorno d'oggi correntemente utilizzata come dimostra il grafico della Figura 8, nel quale vengono riportati, per ogni singolo combustibile, i consumi (aggiornati al 1995) dell'industria cementifera europea.

L'impiego di differenti tipi di combustibili, e soprattutto quello dei non convenzionali, che peraltro in molti casi forniscono energia in rapporto 1 : 1 rispetto a quelli tradizionali, è agevolato dalle caratteristiche del ciclo produttivo del cemento. Durante la fase di cottura, infatti, i componenti chimici delle ceneri dei combustibili, combinandosi con i minerali presenti nella miscela grezza, vengono inglobati nel clinker, limitando in tal modo il problema delle emissioni e riducendo drasticamente la formazione di residui di difficile rimozione e smaltimento.

Il coke di petrolio, grazie al suo alto contenuto energetico, è un combustibile che si adatta perfettamente al ciclo di produzione del cemento. Lo zolfo, anche se presente in alta percentuale, analogamente a quanto accade nella combustione a letto fluido (CFB) viene fissato stechiometricamente nel clinker durante il processo produttivo, contenendo drasticamente le emissioni di SO_2 . Il coke di petrolio viene molto spesso utilizzato in miscela con carbone; tuttavia in particolari tipi di impianto è possibile bruciarlo tal quale. La scarsa reattività del combustibile, comunque spesso compensata dall'alta temperatura a cui opera il forno, il valore della macinabilità HGI (anche in questi impianti, come nelle caldaie a polverino, si utilizza combustibile polverizzato), l'eventuale eccessivo contenuto di zolfo e la tendenza a produrre maggiori quantitativi di SO_2 e NO_x sono i principali aspetti da tenere sotto controllo quando si utilizza coke di petrolio come combustibile nel processo di produzione del cemento.

5. L'impatto ambientale

Sebbene ritenuto molto interessante da un punto di vista energetico, l'impiego del coke di petrolio come combustibile, stanti le sue caratteristiche composizionali, è considerato da più parti improprio in quanto ambientalmente dannoso. Bisogna tuttavia osservare che i problemi di natura ambientale che si incontrano con il coke di petrolio non differiscono, almeno qualitativamente, da quelli ben conosciuti che generalmente contraddistinguono l'impiego di altri combustibili (fossili e non) in cui sono presenti significative quantità di zolfo, azoto e metalli pesanti. Anche con il coke di petrolio, infatti, gli aspetti ambientali che meritano particolare attenzione e che si devono affrontare con

efficienti ed accurati controlli sono sostanzialmente riconducibili agli inquinanti presenti nei fumi della combustione (in particolare SO_x , NO_x , sostanze organiche e polveri) la cui composizione, com'è noto, è strettamente correlata alle caratteristiche del combustibile. È del tutto logico che dalla combustione del coke di petrolio, combustibile ricco di zolfo e metalli pesanti, si sviluppino emissioni molto inquinanti ed è altrettanto evidente che il trattamento cui devono essere sottoposti tali effluenti gassosi, affinché rispettino le normative vigenti, dovrà essere appropriato alla situazione e richiederà l'impiego di tecnologie avanzate con adeguati rendimenti dagli apparati di post-combustione. In altre parole, il problema ambientale legato alla combustione del coke di petrolio non consiste tanto nella sua natura, quanto piuttosto nell'efficacia e nell'efficienza degli impianti di abbattimento delle emissioni nocive, per i quali diventa di particolare importanza non solo la verifica delle prestazioni, ma anche il regolare controllo del loro corretto funzionamento.

Di seguito, sulla base di consolidate evidenze sperimentali, vengono brevemente illustrati, per le principali tipologie di inquinanti, gli aspetti tecnici più significativi che vengono attualmente adottati per contenere l'impatto ambientale negli impianti termici e nei cicli produttivi che utilizzano coke di petrolio come combustibile.

5.1. Emissioni di SO_x

Di scarsa rilevanza negli impianti IGCC, in cui quasi tutto lo zolfo (fino al 99%) presente nel combustibile può essere recuperato come zolfo elementare, e di modesta consistenza sia nella CFB che nel processo produttivo del cemento, dove vengono tenute abbondantemente sotto controllo dalle capacità autolimitanti dei due processi, le emissioni di SO_2 e SO_3 correlate all'uso di petcoke rappresentano invece un serio problema nelle caldaie a polverino. Coerentemente con il contenuto di zolfo del combustibile, infatti, nelle caldaie a polverino la combustione del coke di petrolio comporta emissioni particolarmente ricche di SO_2 . Di conseguenza, in tali impianti, diventa indispensabile nella fase di post-combustione la presenza delle più efficienti tecnologie FGD (*Flue Gas Desulphurization*) per la desolfurazione dei fumi. Va inoltre evidenziato che l'eccesso d'aria, a cui spesso si ricorre per migliorare le caratteristiche di combustione del petcoke, unitamente alla elevata presenza catalizzante del vanadio, possono favorire la formazione di considerevoli quantità di SO_3 (anche centinaia di ppm), la quale, combinandosi con l'acqua presente nei fumi di combustione, dà luogo a H_2SO_4 , col conseguente rischio di incorrere in importanti fenomeni di corrosione. Eccessive emissioni di SO_3 , fenomeno particolarmente sentito soprattutto quando si brucia il 100% di petcoke, sono difficilmente controllabili in un impianto FGD e potrebbero richiedere l'aggiunta di un sistema di abbattimento umido [23].

5.2. Emissioni di NO_x

Com'è noto, la fonte principale delle emissioni di ossidi di azoto è la combustione. La formazione di tali composti, avviene attraverso reazioni di ossidazione: la principale coinvolge l'azoto presente nell'aria di combustione; una seconda avviene tra i composti azotati (*fuel-N*) presenti nei combustibili e l'ossigeno dell'aria di combustione. I meccanismi di formazione degli NO_x sono complessi e non ancora pienamente compresi: i due principali portano alla formazione dei cosiddetti *thermal* e *fuel- NO_x* , un terzo, ritenuto meno rilevante, porterebbe alla formazione dei *prompt- NO_x* [24]. Nel caso specifico del coke di petrolio il contributo dei *fuel- NO_x* (quelli cioè derivanti dall'azoto organicamente legato nel combustibile), a parità di impianto, seppur quantitativamente molto significativo, è sostanzialmente dello stesso ordine di grandezza di quello che deriva dall'uso di carbone. Diverso è il discorso per i *thermal- NO_x* , vale a dire quella tipologia di emissioni di ossidi di azoto legati essenzialmente all'ossidazione dell'azoto molecolare presente nell'aria di combustione, sulla cui formazione incide essenzialmente il sistema di combustione stesso. La combustione del coke di petrolio nelle caldaie a polverino, ad esempio, richiede spesso presupposti operativi (alte temperature, talvolta associate a eccessi d'aria e lunghi tempi di residenza) che favoriscono la formazione di *thermal- NO_x* , col conseguente aumento delle emissioni totali degli ossidi di azoto. Per contro, nella combustione a letto fluido è il processo stesso che controlla le emissioni di NO_x : le basse temperature di esercizio, infatti, riducono drasticamente la formazione di *thermal- NO_x* e il principale contributo alle emissioni di ossidi di azoto sembrerebbe provenire dai *fuel- NO_x* . È indiscutibile comunque che, al di là dei differenti meccanismi di formazione, l'emissione degli ossidi di azoto nella combustione del coke di petrolio rappresenta un problema con implicazioni ambientali molto importanti che va tenuto sotto stretto controllo. Come avviene per gli altri combustibili, allo stato attuale il loro contenimento si basa essenzialmente sul perfezionamento dei processi di combustione e su di un appropriato trattamento degli effluenti gassosi. Molto efficienti in tal senso si sono dimostrati i sistemi di abbattimento (deazotazione): post-combustione SCR (*Selective Catalytic Reduction*) e SNCR (*Selective Non-Catalytic Reduction*), quest'ultima particolarmente adatta ad impianti CFB [25].

5.3. Emissioni di sostanze organiche

In linea generale, quando si parla di emissioni di sostanze organiche da impianti di combustione, ci si concentra sostanzialmente su tre gruppi di composti: i composti organici volatili (COV), gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e le diossine (PCDD/F) [26]. L'eventuale emissione di tali sostanze, ritenute estremamente dannose tanto per l'ambiente quanto per la salute umana, è un problema che interessa tutti i sistemi di combustione

e, a vari livelli, tutti i combustibili fossili. La loro formazione dipende dalle caratteristiche del combustibile, dalla tipologia dell'impianto e, soprattutto, dalle condizioni operative e dall'efficienza di combustione. Per quanto riguarda il coke di petrolio, a differenza di quanto si conosce per gli altri combustibili tradizionali, per i quali da tempo la problematica è sotto osservazione, allo stato attuale non si dispone ancora di sufficienti dati di letteratura sulla cui base effettuare una valutazione quali/quantitativa delle emissioni di sostanze organiche. Bisogna tuttavia osservare che la composizione chimica del coke di petrolio, nel quale tra l'altro viene spesso riscontrata una significativa presenza di cloro (0,01-0,03%) [12], associata alle sue caratteristiche di combustione, le quali in certe circostanze portano alla presenza di alti livelli di carbonio incombusto nei prodotti della combustione stessa, rendono potenzialmente possibile la formazione e l'emissione di tutte le tipologie di inquinanti sopra citati. Una simile eventualità, stanti le implicazioni che comporta, non può essere trascurata: una ottimizzazione dei sistemi di combustione accompagnata da accurati monitoraggi degli effluenti gassosi e da un loro adeguato trattamento (ad esempio, con carboni attivi) rappresentano la soluzione più efficace per contenere tali emissioni.

5.4. Emissioni di polveri

La formazione di *materiale particolato*, origine di quella forma di inquinamento genericamente indicata come *polveri sospese totali*, è molto spesso un'inevitabile conseguenza dei processi di combustione. Di composizione e dimensioni variabili (da pochi *angstrom* a centinaia di *micron*), tali polveri rappresentano un preoccupante pericolo per la salute umana e il loro contenimento diventa una necessità imprescindibile in qualsiasi ciclo produttivo. In linea di principio, negli impianti termici i trattamenti di depolverazione, oltre a rimuovere il particolato nel suo complesso, sono rivolti alla segregazione, con alti livelli di efficienza, del materiale di granulometria più fine. Tali particelle, infatti, oltre a essere dannose di per sé, rappresentano un veicolo per il trasporto e la diffusione di inquinanti molto tossici (metalli pesanti, idrocarburi policiclici aromatici, ecc.).

Allo stato attuale i sistemi di contenimento più diffusi contemplano l'uso di precipitatori elettrostatici, di depuratori a umido oppure di filtri a maniche, soluzione, quest'ultima, molto efficace per la rimozione del particolato da un gas. Anche negli impianti che bruciano coke di petrolio, per il quale, dato l'elevato contenuto di metalli pesanti (in particolare Ni e V), l'emissione di polveri nell'atmosfera deve essere attentamente monitorata e necessariamente contenuta, tali sistemi consentono il raggiungimento di apprezzabili risultati: di largo impiego sono i precipitatori elettrostatici, talvolta sovradimensionati rispetto al necessario pur di aumentarne l'efficienza, e i filtri a maniche con filtri in tessuto (i cosiddetti *baghouse*).

5.5. La tecnologia SNOX

È una delle tecnologie innovative tra le più avanzate per il trattamento dei fumi di combustione di impianti termici. Schematicamente il processo può essere suddiviso in quattro fasi:

- filtrazione (mediante filtro elettrostatico o filtro a maniche);
- riduzione catalitica degli NO_x (mediante processo SCR);
- ossidazione catalitica della SO_2 a SO_3 ;
- condensazione dell'acido solforico.

Con il processo SNOX, oltre ad abbattere quasi totalmente il particolato, è possibile rimuovere dagli effluenti gassosi il 95-99% di SO_2 e SO_3 (recuperando acido solforico) e il 90-95% di NO_x (riducendolo ad azoto) [27].

Tale processo offre indubbi vantaggi rispetto ad altre tecnologie di desolforazione (ad esempio, non utilizza materiali assorbenti e non produce inutili sottoprodotti) ed è particolarmente adatto al trattamento dei fumi provenienti dalla combustione di coke di petrolio o di altri combustibili ad alto contenuto di zolfo, quali oli residui o carbone.

Un esempio di efficace applicazione del processo SNOX alla combustione del coke di petrolio lo si ricava dall'esperienza della raffineria AgipPetroli di Gela [28], dove la locale centrale termoelettrica (300 MWe equiv.) si è dotata di questa tecnologia per il trattamento dei fumi generati dalle tre caldaie alimentate a petcoke. I benefici ambientali derivati dalla messa in funzione del processo SNOX alla raffineria di Gela, come evidenzia la Figura 9, sono la dimostrazione di come anche i combustibili "difficili" come il coke di petrolio, grazie ad appropriate tecnologie di depurazione dei fumi di combustione, possano essere utiliz-

zati in modo ambientalmente corretto.

6. Aspetti operativi connessi all'utilizzo del coke di petrolio

In linea di principio l'utilizzo di un combustibile solido (quale carbone o coke di petrolio) può comportare alcuni problemi pratici nelle fasi di manipolazione del materiale. Ci si riferisce in particolare modo alla presenza ed alla formazione di polvere, implicita conseguenza di tutte le operazioni di movimentazione e stoccaggio, ed alla eventuale conseguente dispersione della stessa negli ambienti di lavoro e nell'atmosfera. Tale fenomeno, talvolta genericamente indicato come *polverosità*, è insito nella natura stessa del materiale e, se non viene tenuto sotto stretto controllo, oltre a esser molto fastidioso e pregiudicare *a priori* l'accettabilità del prodotto da parte dell'opinione pubblica, può avere importanti implicazioni di carattere ambientale. Nel caso del coke di petrolio, ad esempio, la natura abrasiva del prodotto, la presenza di idrocarburi, in particolare quella di idrocarburi policiclici aromatici, e soprattutto gli alti livelli di metalli pesanti, conferiscono alla polvere caratteristiche irritanti e dannose per la salute e l'eventuale dispersione nell'atmosfera deve essere rigorosamente controllata.

In linea generale, mentre la presenza e la formazione di polvere è in larga misura correlata alle caratteristiche del materiale (ad esempio, all'umidità e alla granulometria), la loro diffusione, oltre che dalle modalità con cui vengono condotte le operazioni di movimentazione, è fortemente influenzata dalle condizioni meteorologiche, in particolare dalla presenza di vento.

Ferma restando l'importanza preventiva di accurati monitoraggi ambientali, allo stato attuale per contenere la diffusione di polvere vengono comu-

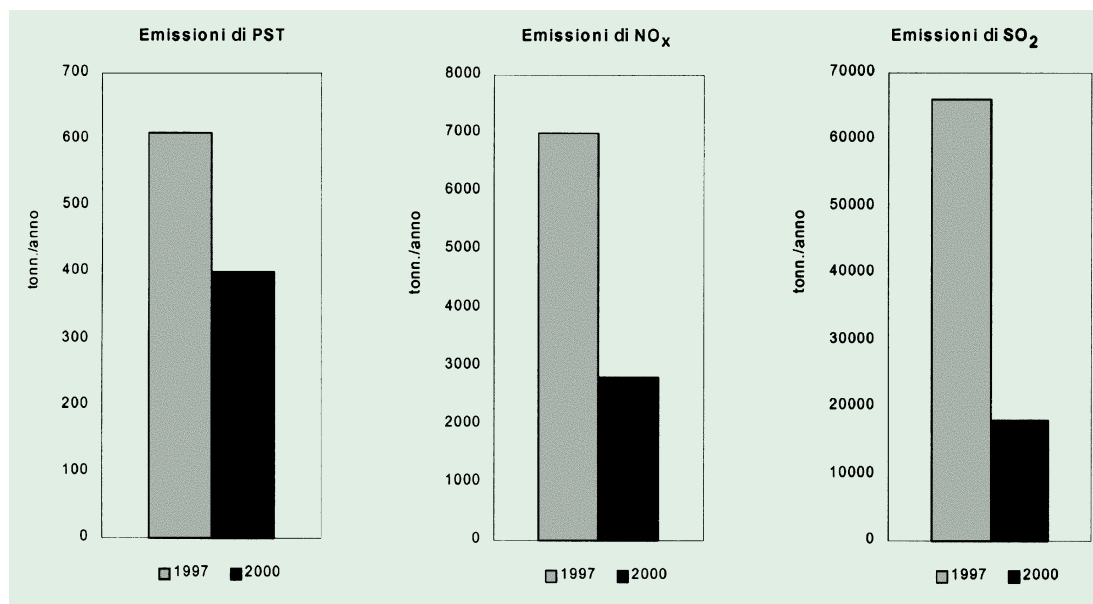


Fig. 9 - Emissioni dalla CTE della raffineria di Gela prima (1997) e dopo (2000) l'installazione dell'impianto SNOX [28].

nemente adottati due sistemi.

Il primo, un sistema umido, utilizza agenti chimici (schiume, polimeri, leganti) che, emulsionati con acqua e spruzzati sulla massa di materiale, tendono ad agglomerare le particelle di polvere, impedendone la diffusione.

Il secondo, un sistema secco, consiste nell'impiego di adeguate strutture di copertura e protezione delle zone di movimentazione abbinate a tecniche di captazione (ad esempio, filtri a maniche) da posizionare nei punti critici dai quali può disperdersi la polvere [29].

Il primo è più semplice ed economico rispetto al secondo, che richiede invece maggiori spazi ed alti costi d'investimento.

In ogni caso, entrambi i sistemi, che, se necessario, possono essere utilizzati anche in combinazione tra di loro, sono in grado di offrire un alto grado di contenimento della polvere e di soddisfare le esigenze ambientali.

7. La situazione italiana

Nella normativa italiana, stante la tipologia del materiale, il coke di petrolio viene annoverato tra i combustibili aventi rilevanza ai fini dell'inquinamento atmosferico e, come tale, il suo utilizzo in impianti di combustione è disciplinato dal DPCM 8 marzo 2002 [30] e dal D.L. 7 marzo 2002, n. 22 [31]. Fermo restando l'obbligo di rispettare i limiti vigenti in termini di emissioni, secondo tali decreti l'uso di coke di petrolio è consentito:

- negli impianti di combustione con potenza termica nominale, per singolo focolare, uguale o superiore a 50 MW (il coke di petrolio deve comunque avere zolfo $\leq 3\%$ e materie volatili $\leq 12\%$);
- nel luogo di produzione (senza nessuna limitazione sulle caratteristiche del coke di petrolio);
- negli impianti in cui durante il processo produttivo i composti dello zolfo siano fissati o combinati in percentuale non inferiore al 60% con il prodotto ottenuto (in tal caso il coke di petrolio deve avere un contenuto di zolfo $\leq 6\%$ e di materie volatili $\leq 12\%$).

In relazione alle limitazioni imposte, ed in particolare al contenuto di materie volatili ($\leq 12\%$) fissato dal DPCM 8 marzo 2002, sono opportune alcune osservazioni. A differenza dei carboni, per i quali il contenuto di materie volatili è in stretta relazione al rango (o grado di carbonificazione) e viene quindi impiegato anche per la loro classificazione, nel coke di petrolio tale parametro ha essenzialmente la funzione di indicarne le caratteristiche di combustione. A tal proposito bisogna peraltro rammentare quanto visto precedentemente e cioè che il coke di petrolio, coerentemente con il suo processo di formazione, ha connaturato un basso contenuto di materie volatili, e che proprio tale caratteristica spesso rappresenta un punto debole, un ostacolo ad un suo efficace utilizzo come combustibile, tanto da richiedere in talune applicazioni interventi tecnici correttivi per assicurare una efficiente combustione.

Da un punto di vista tecnico, quindi, alla luce delle

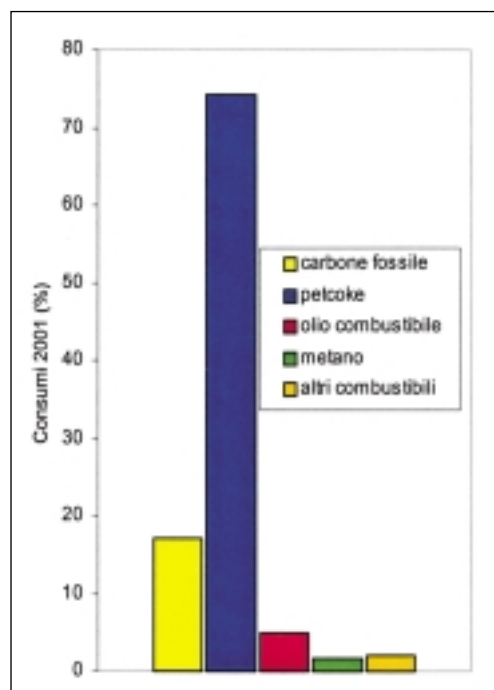


Fig. 10 - Consumo di combustibili dell'industria del cemento italiana (2001) [32].

considerazioni sopra esposte il limite imposto dal DPCM 8 marzo 2002 per le sostanze volatili ($\leq 12\%$) nel coke di petrolio, oltre a essere intrinsecamente restrittivo e penalizzante, risulta inadeguato alla tipologia di prodotto.

All'atto pratico in Italia c'è una sola unità operativa di *coking*, la cui produzione giornaliera è di circa 2000 tonnellate. Si trova presso la già citata raffineria AgipPetroli di Gela, dove tutto il coke di petrolio prodotto viene utilizzato come combustibile per alimentare una centrale termoelettrica annessa alla raffineria stessa.

Per il resto, la maggior parte del coke di petrolio combustibile utilizzato in Italia è d'importazione (proveniente soprattutto dagli USA e dal Venezuela) e viene quasi completamente utilizzato nell'industria del cemento. Si stima che nel 2001 i cementifici italiani abbiano consumato oltre 2,3 milioni di tonnellate di coke di petrolio [32]. Con tale consumo, peraltro in costante aumento rispetto agli anni precedenti, il coke di petrolio, come mette in evidenza la Figura 10, si conferma in Italia il combustibile di gran lunga più utilizzato in questo settore industriale.

8. Considerazioni finali

Il coke di petrolio, residuo solido prodotto della raffinazione del petrolio, è un materiale di matrice sostanzialmente carboniosa con un contenuto di carbonio che di norma supera l'80%. Sebbene caratterizzato da un elevato potere calorifico (generalmente il potere calorifico inferiore supera abbondantemente i 30 MJ/kg), il coke di petrolio destinato al mercato energetico ha sempre incontrato notevoli difficoltà ad essere impiegato come combusti-

bile in impianti termici, in quanto ritenuto ambientalmente molto problematico per gli elevati contenuti di zolfo e di metalli pesanti che lo contraddistinguono.

Negli ultimi anni il generale deterioramento della qualità dei petroli grezzi, le esigenze del mercato petrolifero e il miglioramento delle tecniche di raffinazione hanno portato ad un graduale ma considerevole incremento, soprattutto negli Stati Uniti e di riflesso sul mercato mondiale, della produzione di coke di petrolio. La conseguente abbondante disponibilità che ne è derivata, associata ad un costo contenuto rispetto a quello dei combustibili tradizionali, nonché il concomitante sviluppo di tecnologie in grado di utilizzare in modo ambientalmente compatibile anche combustibili potenzialmente difficili, hanno indotto molti operatori a prendere in considerazione l'impiego del coke di petrolio come fonte energetica. Il suo basso costo, in effetti, proprio perché abbinato ad un elevato potere calorifico, lo rende economicamente molto interessante e potenzialmente in grado non solo di ridurre i costi della produzione di energia elettrica, ma anche di contenere i costi laddove venga utilizzato in impianti che adottano tecnologie molto costose. Il coke di petrolio, infatti, come dimostrano consolidate esperienze operative, oltre al ruolo ricoperto nell'industria del cemento, dove da anni occupa un posto di rilievo tra i combustibili più utilizzati, può trovare efficace e conveniente impiego come fonte di energia nelle caldaie a polverino, nella combustione a letto fluido (CFB) e negli impianti di gassificazione integrata con ciclo combinato (IGCC); tecnologie, quelle citate, in grado di far fronte adeguatamente alle particolari caratteristiche del petcoke ed ai suoi elevati contenuti di sostanze inquinanti.

A tal proposito, bisogna inoltre rilevare che proprio la natura stessa del coke di petrolio deve indurre a molta cautela nella sua manipolazione, così come altrettanta attenzione deve essere posta nel bruciarlo.

Ferma restando la necessità di rispettare i vigenti limiti di legge sulle emissioni, l'impiego del coke di petrolio come fonte di energia richiede come condizione necessaria il ricorso alle più moderne ed efficienti tecnologie di contenimento delle emissioni inquinanti e rende indispensabile un continuo e rigoroso monitoraggio degli effluenti gassosi nella post-combustione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. ALZIATI, Riv. Combustibili (1970), 24, 390.
- [2] R. DYMOND, Hydrocarbon Engineering (1999), 4 (9), 22.
- [3] T. RUSSO in A. GIRELLI, Petrolio - Grezzo Raffinazione Prodotti, Tamburini Editore, Milano, 1969, Cap. 3, p.197.
- [4] *Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC)* - Reference Document on Best Available Techniques for Mineral Oil and Gas Refineries, December 2001.
- [5] J. G. SPEIGHT, The Chemistry and Technology of Petroleum, 3rd Edition, Marcel Dekker Inc, New York, 1999, p. 529.
- [6] *Petroleum Test Coke Plan* (<http://www.api.org/hpv/petroleumcoketp.htm>).
- [7] *Metodi di produzione del petcoke*, A.I.T.E.C., Maggio 2002.
- [8] CONCAWE Product Dossier no. 93/105 - *Petroleum coke*.
- [9] E. FURIMSKY, Oil Gas Sci. Technol. - Rev. IFP (1999), 54, (5), 597.
- [10] J.M. LEE, J.J. BAKER, D. MURRAY, R.L. LERENA, J.G. ROLLE, Preprints of Symposia, 214th ACS National Meeting, 8-11 September 1997, Las Vegas, Vol. 42, no. 3, p. 844.
- [11] B. ZIESMER, 2000 *Gasification Technologies Conference*, San Francisco, California, USA, October 2000 (<http://www.gasification.org/98GTC/Gtc00130.pdf>).
- [12] Dati sperimentali 2001 non pubblicati, Stazione sperimentale per i Combustibili.
- [13] A. GIRELLI, Riv. Combustibili (1978), 32, 357.
- [14] H. AL-HAJ IBRAHIM, B.I. MORSI, Ind. Eng. Chem. Res. (1992), 31, 1835.
- [15] A. DACCÒ, G. RABOTTI, B. PASSARO, E. PARODI, Riv. Combustibili (1998), 52, 165.
- [16] R.E. CONN, K. SELAKUMAR, A.E. BLAND, Proceedings of the 15th International Conference on Fluidized Bed Combustion, Paper No. FBC99-0144, Savannah, Georgia (1999).
- [17] R. FERNANDO, The use of petroleum coke in coal-fired plant, IEA Coal Research, London, November 2001.
- [18] ENEA - Rapporto Energia e Ambiente 2000 - Vol. 1 - *Le Tecnologie pulite del carbone*.
- [19] R.W. BRYERS, Fuel Processing Technol. (1995), 44, 121.
- [20] D. GRAY, G. TOMLINSON, 2000 *Gasification Technologies Conference*, San Francisco, California, USA, October 2000 (<http://www.netl.doe.gov/coalpower/gasification/pubs/pdf/GASN2000CONF2.PDF>).
- [21] I. MENDEZ-VIGO, International Conference on *Clean Coal Technologies for our Future*, Chia Laguna, Sardegna, Italia, 21-23 ottobre 2002.
- [22] *Best Available Techniques for the Cement Industry*, CEMBUREAU, December 1999, Cap. 2, pag. 10.
- [23] R.G. NARULA, Bechtel Power Corporation, Gaithersburg, Maryland, USA, (http://www.worldenergy.org/wecgeis/publications/default/tech_papers/17th_congress/1_2_26.asp#Heading1)

- [24] T. ZERLIA, Riv. Combustibili (2001), 55, 229.
- [25] E. PARODI, B. PASSARO, A. ROLLA, R. TRIFIRÒ, Riv. Combustibili (1999), 53, 3.
- [26] L. SLORR, Organic compounds from coal utilisation, IEA Coal Research, London, September 2001.
- [27] P. SCHOUBYE, S. HOBERG, G. COLLODI, International Conference on *Clean Coal Technologies for our Future*, Chia Laguna, Sardegna, Italia, 21-23 ottobre 2002.
- [28] A. PARMALIANA, Chimica e Industria (2002), 84 (4), 15.
- [29] CEMP, *Central Steam Boiler Plants*, Publication number TM 5-810-15, 1995, Cap. 5 (<http://www.usace.army.mil/publications/armytm/tm5-810-15/chap5.pdf>)
- [30] DPCM 8 marzo 2002, Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana, 12-3-2002, Serie Generale, n. 60.
- [31] D.L. 7 marzo 2002 n.22, Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana, 8-3-2002, Serie Generale, n. 57.
- [32] Carbone Informazioni, 12 ottobre 2002, n. 28, p. 110.
-